

金単結晶電極上における異種金属の析出挙動および その触媒能の評価

著者	原 正則
号	3196
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8468

氏 名	はら まさのり
授 与 学 位	原 正則 博士 (工学)
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	金単結晶電極上における異種金属の析出挙動および その触媒能の評価
指 導 教 官	東北大学教授 板谷 謹悟
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 板谷 謹悟 東北大学教授 末永 智一 東北大学教授 宮本 明

論文内容要旨

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は電気自動車用の駆動電源や携帯機器用電源、電気と熱を同時利用 (コジェネレーション) する家庭据置用途などに向けて現在、活発に開発が進められている。現在の PEFC の開発において問題となっている点は二つあり、1 つは電極に白金触媒を用いるために電極自体が高価になってしまうこと、もう 1 点は PEFC が低温で作動する燃料電池であるために分極によるエネルギーロス、特にカソード極での酸素還元反応の過電圧によるエネルギーロスが大きいことである。現在、これらの問題を解決するために、様々な研究が行われている。電極のコストの問題については、白金より安価な卑金属をカソード電極に用いる研究や Co 錯体などの有機金属錯体を用いる研究が行われている。カソード過電圧の問題については、白金の合金化や電極触媒である白金微粒子の粒径制御などによる高活性な電極開発が行われている。

本研究では高効率な燃料電池用カソード材の開発を目指した基礎研究として、白金代替電極触媒の研究と、高活性な白金触媒の開発という 2 つの観点から研究を行った。これまで白金代替電極の研究として、Au 電極上に Bi を underpotential deposition (UPD) させて作製した修飾電極は H_2O_2 還元反応に触媒活性を示すことが報告されているが、Bi の表面構造と触媒活性との関係については未だ不明な点が多い。そこで電極表面構造と触媒能の関係の解明することを目的として、Au 電極での V 族元素 (Bi, Sb, As) の析出反応の STM 測定を行い、V 族元素で修飾した Au 電極表面上での酸素および H_2O_2 還元反応との対応について測定を行った。また、これまでカソード電極用の触媒微粒子作製には、塩素を配位子とする白金錯体を用いることが一般的であり、白金以外の白金族金属種や、塩素以外の配位子をもつ白金錯体を用いた酸素還元用電極触媒の作製の研究はほとんど行われていない。そこで Au 電極を担体として、その表面上での白金族錯体の吸着挙動および白金族微粒子の析出過程、それぞれの金属微粒子で修飾した Au 電極上での酸素還元反応について電気化学測定と STM 測定を用いて測定し、最適な触媒微粒子の作製条件の検討を行った。以下に各章での述べた結果についてまとめる。

第 1 章では本研究の背景及び目的について述べた。

第 2 章では本研究で用いた測定法および試料として用いた金単結晶電極の調整法について述べた。

第 3 章では Au 単結晶電極表面上での V 族元素 (Bi, Sb, As) の UPD 過程、および UPD した Au 電極表面上での O_2 および H_2O_2 還元反応について述べた。

Bi の UPD 電気化学測定および STM 測定を用いて、Bi の UPD 過程の検討を行った結果、Au(100)面上においては Bi の UPD は 3 段階で進行し、第 1 段階では (3×3) 構造、第 2 段階では $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ 構造、第 3 段階では $c(4 \times 2)$ 構造を形成する様子が観察された。Au(111)面上においては Bi の UPD は 2 段階で進行し、 (2×2) 構造および $(p \times \sqrt{3})$ 構造を形成する様子が観察された。Au(110)面上においては Bi の UPD は 3 段階 ((3×3) 構造、 (1×1) 構造、不整合構造) で進行する様子が観察された。また、Bi と H_2O_2 を含む $HClO_4$ 溶液中において電気化学測定を行い、 H_2O_2 還元能と表面構造との対応を検討した結果、Au(100)面および Au(111)面においては Bi が低被覆率の構造(Au(100)面 $-(3 \times 3)$ 、 $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ 構造、Au(111)面 $-(2 \times 2)$ 構造)を形成する電位において H_2O_2 還元能を有することが分かった。一方、Au(110)面上においては H_2O_2 還元能を持たないことが分かった。これらのことから、 H_2O_2 の還元反応は Bi の表面構造に敏感であり、表面構造の制御が重要であることが示された。

Sb の UPD 電気化学測定および STM 測定を用いて、表面に非可逆吸着した Sb イオンの電気化学挙動と Sb の UPD 過程の検討を行った。その結果、Au(100)面上において Sb イオンは (2×2) 構造を形成し、その後に Sb の UPD は 2 段階で進行し、 $(\sqrt{5} \times 2\sqrt{2})$ 構造および $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ 構造を形成することが分かった。Au(111)面上では Sb イオンは規則構造を形成せず、その後に Sb の UPD は 1 段階で進行して $(p \times \sqrt{3})$ 構造を形成することが分かった。Au(110)面上においても Sb イオンは規則構造を形成せず、その後に Sb の UPD は 2 段階((3×3) 構造、不整合構造)で進行することが分かった。また、Sb で修飾した電極上において H_2O_2 還元能と表面構造との対応を検討した結果、Sb イオンが非可逆吸着した Au 電極表面では H_2O_2 還元反応は起きず、Sb が UPD した表面においては、Sb が低被覆率の構造(Au(100)面 $-(\sqrt{5} \times 2\sqrt{2})$ 構造、Au(111)面 $-(p \times \sqrt{3})$ 構造、Au(110)面 $-(3 \times 3)$ 構造)を形成する電位において H_2O_2 還元能を示すことが分かり、Sb の UPD においても触媒能には表面構造が影響を与えることが明らかとなった。

As の UPD 電気化学測定および STM 測定を用いて As の UPD 過程の検討を行った結果、Au(100)面上では As の UPD は 1 段階で進行して (2×2) 構造を形成すること、Au(111)面上では As の UPD は観察されないこと、Au(110)面上では As の UPD は 2 段階((4×4) 構造および $c(2 \times 2)$ 構造)で進行することが分かった。また、As が UPD した Au 電極表面においては H_2O_2 還元反応が阻害されることが分かった。

第 4 章では Au 単結晶電極表面上での白金族錯体 (K_2PtCl_4 , K_3IrCl_6 , K_2PdCl_4 , K_3RhCl_6 , $RuCl_3$, K_2AuCl_4) の吸着挙動と白金族微粒子の析出過程、それぞれの金属微粒子を析出させた電極上における酸素還元能の比較および溶液中のアニオンが酸素還元反応に与える影響について述べた。

白金族錯体の吸着挙動および微粒子の析出過程

Au(100)面 白金族錯体を含む $HClO_4$ 溶液中に Au 電極を浸漬させることにより、Au 電極表面に錯体を吸着させ、その吸着構造と析出過程について電気化学測定および STM 測定を用いて検討を行った。その結果、 K_2PtCl_4 は Au(100)面上において $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.7^\circ$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 3 nm 程度のものであることが分かった。 K_3IrCl_6 を吸着させた Au(100)面上では Ir 錯体はアノード側の電位では不整合構造を形成し、カソード側では (3×3) 構造を形成して吸着すること、Ir 微粒子の粒径は 1 ~ 3 nm 程度のものであり、析出反応はゆっくり進行する様子が観察された。 K_2PdCl_4 を吸着させた場合においては Pd 錯体が $(3 \times \sqrt{10})$ 構造を形成して吸着し、析出した Pd はアイランド状の構造を形成することが分かった。 K_3RhCl_6 の場合では Rh 錯体は規則構造を形成せず、析出した微粒子は粒径が約 1 ~ 3 nm 程度のものであることが分かった。 $RuCl_3$ の場合では Ru 錯体は規則構造を形成せず、析出した微粒子は粒径が約 1 ~ 3 nm 程度のものであることが分かった。 K_2AuCl_4 を吸着させた場合においては錯体の吸着構造は観察されず、錯体が表面上を拡散していることが分かった。

Au(111)面 K_2PtCl_4 を吸着させた Au(111)面上では、 K_2PtCl_4 は $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造を形成し、析出した微

粒子は粒径が約 3 nm 程度のものである様子が STM 測定より観察された。

Au(110)面 K_2PtCl_4 を吸着させた Au(110)面上において、 K_2PtCl_4 は $c(2 \times 4)$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 3 nm 程度のものであることが分かった。 K_3IrCl_6 を吸着させた Au(110)面上では Ir 錯体は不整合構造を形成し、Ir 微粒子の粒径は 1~3 nm 程度のもので析出反応はゆっくり進行することが分かった。 K_2PdCl_4 を吸着させた場合では Pd 錯体が (2×5) 構造を形成して吸着し、析出した Pd は微粒子状の構造を形成することが分かった。 K_3RhCl_6 の場合では Rh 錯体は $c(2 \times 2)$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子の粒径は約 1~3 nm 程度であることが分かった。 $RuCl_3$ の場合では Ru 錯体の吸着構造は観察されず、錯体が表面上を拡散していること、析出した微粒子は粒径が約 1~3 nm 程度であることが分かった。 K_2AuCl_4 を吸着させた場合では錯体は (3×6) 構造を形成して吸着することが分かった。

酸素還元反応測定 白金族微粒子(Pt, Ir, Pd, Rh, Ru)を析出させた Au 電極表面上において酸素還元反応の測定を行い、その触媒活性の比較、検討を行った結果、白金微粒子が最も触媒活性が高く、ついで Rh、Pd の順に活性が高いことが分かった。また、特異吸着アニオンを含む溶液中における ORR の測定より、表面に吸着したアニオンは ORR を阻害すること、またその影響は白金微粒子を析出させた Au 電極の面方位によって異なることが分かった。

第 5 章では Au 単結晶電極表面上において配位子の異なる白金錯体 (K_2PtCl_4 、 K_2PtBr_4 、cis-dichloro bis(pyridine) platinum、 $K_2Pt(NO_2)_4$ 、 $K_2Pt(C_2O_4)_2$ 、cis-bis(benzonitrile) dichloro platinum、 $Pt(PD)_2$) の吸着挙動と、それぞれの錯体からの白金微粒子の析出過程、それぞれの錯体を前駆体とする白金微粒子担持電極上における酸素還元能の比較について述べた。

白金族錯体の吸着挙動および微粒子の析出過程 白金錯体を含む $HClO_4$ 溶液中に Au 単結晶電極を浸漬させることにより、Au 電極表面に錯体を吸着させ、その吸着構造と析出過程の検討を行った結果、 K_2PtBr_4 は Au(100)面上においては規則構造を形成せず、析出した微粒子は粒径が約 5 nm 程度のものであること、Au(111)面上においては $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 5 nm 程度のものであること、Au(110)面上においては $c(2 \times 4)$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 3~5 nm 程度のものであることが分かった。Pyridine-Pt を吸着させた Au(100)面上では、Pyridine-Pt は $(3 \times \sqrt{10})$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 2 nm 程度のものであることが分かった。 $K_2Pt(NO_2)_4$ を吸着させた Au(100)面上では、 $K_2Pt(NO_2)_4$ は $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.7^\circ$ 構造を形成して吸着し、析出した微粒子は粒径が約 2 nm 程度のものであることが分かった。 $K_2Pt(C_2O_4)_2$ を吸着させた Au(100)面上では、 $K_2Pt(C_2O_4)_2$ は規則構造を形成せず、析出した微粒子は粒径が約 2 nm 程度であり表面上での分布に偏りがあるものであることが分かった。Benzonitrile-Pt を吸着させた Au(100)面上では、benzonitrile-Pt は規則構造を形成せず、析出した微粒子は粒径が約 3~5 nm 程度のものであることが分かった。 $Pt(PD)_2$ を吸着させた Au 電極上では、 $Pt(PD)_2$ からは白金微粒子の析出反応が起きないことが分かった。

酸素還元反応測定 K_2PtCl_4 、 K_2PtBr_4 、pyridine-Pt、 $K_2Pt(NO_2)_4$ 、 $K_2Pt(C_2O_4)_2$ 、および benzonitrile-Pt を前駆体とする白金微粒子上を析出させた Au(100)面上における ORR の RDE 測定を行い、触媒活性の比較、検討を行った結果、酸素還元反応に対する触媒能は pyridine-Pt > K_2PtCl_4 = benzonitrile-Pt > $K_2Pt(NO_2)_4$ = $K_2Pt(C_2O_4)_2$ > K_2PtBr_4 の順であることが明らかとなった。

第 6 章は総括である。

以上の測定より、異種金属で修飾した Au 電極上での表面構造と触媒能の関係について検討し、その電気化学挙動や吸着挙動が酸素や H_2O_2 還元能に対し影響を与えることを明らかとした。触媒能を有する電極表面上での反応を原子レベルで理解、制御することは、電極表面での触媒反応機構の原子レベルでの解明につながり、新規の電極触媒の開発のための指針を与えるものとなると期待される。

論文審査結果の要旨

高効率な燃料電池用カソード材の開発には、電極作製条件の体系的な研究や、電極表面構造が燃料電池のカソード反応（酸素還元反応）に対する電極の触媒能に与える影響の原子レベルでの理解が極めて重要である。本論文では、白金代替電極触媒の研究として Au 電極上に V 族元素（Bi、Sb、As）を単原子層以下だけ析出させた電極上での酸素および H_2O_2 還元反応と電極表面構造の相関関係、高活性な白金触媒の開発として様々な白金族錯体の電気化学挙動およびそれぞれの錯体からの金属微粒子作製とその触媒能について原子・分子レベルで検討したものであり、全文 6 章よりなる。

第一章は、序論である。

第二章では、試料電極の作成方法、電気化学測定方法、STM の原理、電気化学 STM の基本構成とその特徴について述べられている。また、本研究で用いた金単結晶試料表面の特徴について述べられている。

第三章では、Au 単結晶電極表面上での V 族元素（Bi、Sb、As）の underpotential deposition (UPD) 過程について電気化学 STM を用いて構造決定を行い、さらに V 族元素で修飾した Au 電極表面上での酸素および H_2O_2 還元反応について検討している。酸素および H_2O_2 の還元反応は V 族元素の表面構造に敏感であり、電極の触媒能の制御には電極表面構造の制御が重要であることを示す極めて価値ある知見を得ている。

第四章では、Au 単結晶電極表面上での白金族錯体（ K_2PtCl_4 、 K_3IrCl_6 、 K_2PdCl_4 、 K_3RhCl_6 、 RuCl_3 、 K_2AuCl_4 ）の吸着挙動と白金族微粒子の析出過程、金属微粒子を析出させた電極上における酸素還元能について測定し、金属種による触媒能の比較を行っている。電極表面上での吸着挙動や触媒能は金属種によって異なり、特に白金微粒子が最も触媒活性が高く、ついで Rh、Pd の順に活性が高いことを見出した。また、溶液中のアニオンが酸素還元反応に与える影響についても検討を行い、表面に吸着したアニオンは酸素還元反応を阻害すること、またその影響はアニオンの種類や微粒子を析出させた Au 電極の面方位によって異なることを見出した。この結果は燃料電池の電極材や反応条件の最適化にとって極めて価値ある結果である。

第五章では、Au 単結晶電極表面上において配位子の異なる白金錯体の吸着挙動および白金微粒子の析出過程について系統的に扱い、錯体の配位子による吸着構造および析出微粒子の形状の違いを明確に示した。さらに、それぞれの錯体を前駆体とする白金微粒子担持電極上における酸素還元能について比較し、錯体が触媒能に影響を与えることを見出した。これらは電極触媒として広く用いられている白金微粒子の作製条件として配位子の重要性を示す新しい知見である。

第六章は、総括である。

以上要するに本論文は、電気化学反応に大きな影響を及ぼす重要な要因の一つである表面構造をナノレベルで検討し、電極反応過程と表面構造の関係を原子・分子レベルで明らかにしたものであり、電気化学および固液界面の関わる学術分野の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。